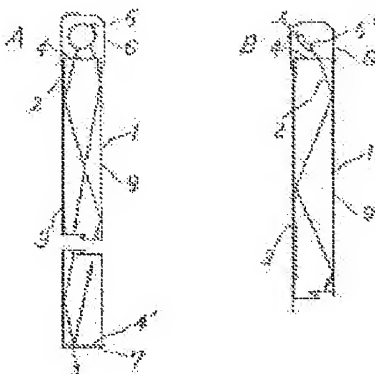


GLASS PROVIDED WITH PHOTOCATALYST MEMBRANE**Publication number:** JP11180733 (A)**Publication date:** 1999-07-06**Inventor(s):** NAKAJIMA HIROSHI; YAMAZAKI SEIJI**Applicant(s):** CENTRAL GLASS CO LTD**Classification:**

- international: E06B9/24; B01J19/12; B01J35/02; B60J1/00; C03C17/23; F21V3/04; F21V8/00; F21V19/00; E06B9/24; B01J19/12; B01J35/00; B60J1/00; C03C17/23; F21V3/00; F21V8/00; F21V19/00; (IPC1-7): F21V3/04; C03C17/23; B01J19/12; B01J35/02; B60J1/00; E06B9/24; F21V8/00; F21V19/00

- European:**Application number:** JP19970349089 19971218**Priority number(s):** JP19970349089 19971218**Abstract of JP 11180733 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To exert cloud preventive function by subjecting a photocatalyst membrane on at least one side surface of a plate glass to light irradiation to activate the photocatalyst membrane without exposing UV ray to a human body. **SOLUTION:** The photocatalyst membrane 3 is formed on at least one side surface of the plate glass 1, and an exciting light source 5 of the photocatalyst is disposed at a suitable place at an end surface 4 of the plate glass or a peripheral part of the other side surface where the photocatalyst membrane is not formed so that the exciting light does not leak from the place, and/or incidence surface is designed so that the exciting light 2 is made incident from the place to the inside of the plate glass to subject the exciting light to total reflection repeatedly in the plate glass to propagate the exciting light in the plate glass.



.....
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-180733

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 3 C	17/23	C 0 3 C	17/23
B 0 1 J	19/12	B 0 1 J	19/12 Z
	35/02		35/02 J
B 6 0 J	1/00	B 6 0 J	1/00 H
E 0 6 B	9/24	E 0 6 B	9/24 A
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-349089

(22) 出願日 平成9年(1997)12月18日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 中嶋 弘

三重県松阪市大町1510 セントラル硝子
株式会社硝子研究所

(72) 発明者 山崎 誠司

三重県松阪市大町1510 セントラル硝子
株式会社硝子研究所

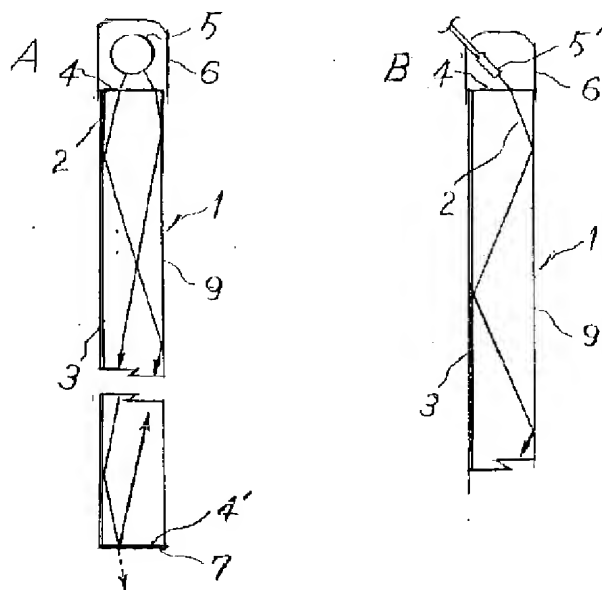
(74) 代理人 弁理士 西 義之

(54) 【発明の名称】 光触媒膜付きガラス

(57) 【要約】

【課題】 紫外線を人体に暴露することなく、板ガラスの少なくとも片面の光触媒膜に光照射して光触媒膜を活性化し、防曇機能を発揮できるようにすること。

【解決手段】 板ガラスの少なくとも片面に光触媒膜を形成し、板ガラスの端面、または一方の面周縁部の、光触媒膜を形成していない適宜箇所に、前記光触媒の励起光源を、励起光が前記箇所から漏出しないように配設し、または／および入射面を設計し、前記箇所より板ガラス内に励起光を入射し、板ガラス内を繰返し全反射させて板ガラス内を伝播させるようにした光触媒膜付きガラス。



【特許請求の範囲】

【請求項1】板ガラスの少なくとも片面に光触媒膜を形成し、板ガラスの端面に対して前記光触媒の励起光源を、励起光が前記端面から漏出しないように配し、前記端面から板ガラス内に励起光を入射し、板ガラス内を繰返し全反射させて板ガラス内を伝播させるようにしたことを特徴とする光触媒膜付きガラス。

【請求項2】板ガラスの少なくとも片面に光触媒膜を形成し、板ガラスの一方の面の周縁部の、光触媒膜を形成していない適宜箇所、前記光触媒の励起光源を励起光が前記箇所から漏出しないように配し、前記箇所より板ガラス内に励起光を入射し、板ガラス内を繰返し全反射させて板ガラス内を伝播させるべく、前記励起光の前記一方の面 $X-X'$ における屈折角 γ を設定してなることを特徴とする光触媒膜付きガラス。

【請求項3】一方の面 $X-X'$ に対する入射励起光の屈折角 γ が、 41.8° 以上になるように励起光入射条件を調整したことを特徴とする請求項2記載の光触媒膜付きガラス。

【請求項4】励起光の入射箇所のガラス面を、一方の面 $X-X'$ に対して傾斜させた面としたことを特徴とする請求項2または3記載の光触媒膜付きガラス。

【請求項5】励起光の入射箇所に、光導入ホログラム、またはプリズムを添設し、それら光導入ホログラム、またはプリズムを介して励起光を入射するようにしたことを特徴とする請求項1ないし4記載の光触媒膜付きガラス。

【請求項6】光触媒膜と板ガラスとの間に、該光触媒膜より屈折率の低い透明酸化物の膜を介在させたことを特徴とする請求項1ないし5記載の光触媒膜付きガラス。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、車両などの輸送機器用や、ショウウィンドウやショウケースなどの表示用、あるいは一般建築用の窓材等として利用される板ガラスにおいて、板ガラス（窓材）の少なくとも片面に光触媒膜を形成し、それに励起光（紫外線）照射することにより、光触媒膜を光化学的に活性化させ、板ガラス（窓材）に付着した有機質の塵埃を分解除去したり、前記活性化により、板ガラス（窓材）に親水性を付与し、その一面側と他面側における温度や湿度の違いに基づく水蒸気の露滴の発生を抑制するものあり、殊に前記励起光（紫外線）が人体に悪影響を及ぼさないように設計した光触媒膜付きガラスに関する。

【0002】

【従来技術および解決すべき課題】光触媒物質（例えば TiO_2 半導体）は、それが高エネルギー光（紫外線）で励起されて、電子-正孔対が生じ、これら電子（ e^- ）、正孔（ h^+ ）が、その表面の吸着、付着物質を酸化還元し、例えば有機物質は分解、酸化・還元され除去されるもの

で、光触媒物質は、吸着有機物質（疎水性物）を分解除去して親水化し、また水が光触媒物質表面で $-OH$ のかたちで化学吸着され、さらに付着する水はそれと結合して滑らかな水膜を形成し、水の露滴すなわち曇りを防ぐものと考えられている。

【0003】光触媒物質を活性化するうえで励起光が必要であり、太陽光（紫外域）も有効な活性化手段であるが、太陽光が充分に入射しない箇所においては、励起光である紫外線を照射する必要が生ずる。ところが、紫外線は人の目や皮膚に接すると炎症を生じさせたり、ときに癌を発生させる等、人体の健康を害するものである。

【0004】本発明は、紫外線の照射に際して、上記弊害を排除した光触媒膜付きガラスを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、板ガラスの少なくとも片面に光触媒膜を形成し、板ガラスの端面に対して前記光触媒の励起光源を、励起光が前記端面から漏出しないように配し、前記端面から板ガラス内に励起光を入射し、板ガラス内を繰返し全反射させて板ガラス内を伝播させるようにした光触媒膜付きガラスである。

【0006】また本発明は、板ガラスの少なくとも片面に光触媒膜を形成し、板ガラスの一方の面の周縁部の光触媒膜を形成していない適宜箇所に、前記光触媒の励起光源を、励起光が前記箇所から漏出しないように配し、前記箇所より板ガラス内に励起光を入射し、板ガラス内を繰返し全反射させて板ガラス内を伝播させるべく、前記励起光の前記一方の面 $X-X'$ における屈折角 γ を設定してなる光触媒膜付きガラスである。

【0007】なお、上記において、一方の面 $X-X'$ に対する入射励起光の屈折角 γ が、 41.8° 以上になるように励起光入射条件を調整するものである。

【0008】更に、励起光の入射箇所のガラス面を、上記一方の面 $X-X'$ に対して傾斜させた面とするのがよい。

【0009】また、前記いずれのケースにおいても、励起光の入射箇所に、光導入ホログラム、またはプリズムを添設し、それら光導入ホログラム、またはプリズムを介して励起光を入射するようにすることもできる。

【0010】加えて、前記いずれのケースにおいても、光触媒膜と板ガラスとの間に、該光触媒膜より屈折率の低い透明酸化物の膜を介在させるのもよい。

【0011】

【発明の実施の形態および実施例】先述した如く、本発明は車両などの輸送機器用や、ショウウィンドウやショウケースなどの表示用、あるいは一般建築用の窓材等として利用される板ガラスの少なくとも片面に光触媒膜を形成するものである。特に自動車や鉄道車両等の窓や、厨房、浴室等の窓においては、室内側の水分（水蒸気）の籠もり易い側のガラス面に、水滴の付着による曇りが

発生し易い。このようなケースにおいては、ガラス板片面に光触媒膜を形成すれば、曇りを除去できる。

【0012】勿論、ガラス板両面に光触媒膜を形成する場合は、いずれの面に曇りが生じて、曇りの除去が可能となる。

【0013】I. 励起光を板ガラス端面から入射する実施形態および実施例

図1は、本発明における励起光を板ガラス端面から入射する形態を示した概略断面図であり、図1Aは励起光源としてランプ5を用いた状態、図1Bは励起光を光ファイバーを介し照射部5'より照射する状態を示した。

【0014】板ガラス1としては、アルミノ珪酸アルカリ系ガラス、アルカリ珪酸系ガラス、硼珪酸系ガラス、ソーダ石灰シリカ系ガラスを含むアルカリ石灰珪酸系ガラスなど、あるいはそれらの強化ガラス等があるが、1例としてフロート法により製板したソーダ石灰系の板ガラス1を採用する。

【0015】前記板ガラス1の片面には、光触媒物質よりなり、あるいは光触媒物質を主体とする膜（光触媒膜）3を形成し、他方の面9には、光触媒膜は形成していない。

【0016】なお、板ガラス1は表裏面が平行なガラスであるから、板ガラスの片面に配した光触媒膜3は、板ガラスの他方の面9と平行しており、また、板ガラスの端面4（帯状に連続生産される板ガラスの切断面）を表裏面と直交させる（表裏面と直角に切断する）ことも当然のことである。

【0017】図1Aにおいて、光源5は板ガラスの端面4の例えば上方に配置され、ランプシェード6に覆われ、励起光2が外に漏出しないようにする。図1Bにおいては、光源からの励起光を、凸レンズや凹面鏡等の集光手段を介して光ファイバーに導入し（図示せず）、該光ファイバーを介して照射部5'より照射するようにしたもので、同様にシェード6により励起光2の漏出を防ぐ。このケースにおいては、太陽光等、別箇所に配した紫外線光源を利用でき、また、図1Aのランプ5を用いる場合に比べ光発散（照射）スペースをコンパクトに設計できるという利点を有する。

【0018】励起光2（以下単に光という）は、前記光触媒膜を構成する光触媒物質を励起し、活性化する光をいい、好適例としては、光触媒物質として最適なアナターゼ（アナターゼを混在した複合物質も含む）を活性化するうえで効果的な波長域 320～390nm程度の紫外光を含む光をいう。

【0019】光源5より発散し、または照射部5'より照射して、板ガラスの端面4に入射し、板ガラス1の内を伝搬する光2は、図示のごとく板ガラスの他方の面9と、光触媒膜3との間で入・反射を繰返し、また光触媒膜3は光2により励起されて親水作用を呈する。

【0020】その間、光2はガラスに吸収され、また光

触媒膜3を活性化するために減衰する。光2が光触媒膜3の全面にゆき渡るようにするためには、板ガラス1のサイズや光触媒膜3の膜付面積を勘案し、初期の光強度を設計するものであるが、それは設計者の適宜設計事項である。

【0021】例えば、後述実施例1に示すようなサイズの光触媒膜付き板ガラスにおいて、図1Bに示す如く、照射部5'より、光を板ガラス端面4に対し斜め入射させ（光2を直に対向端面4'に放出しないようする）、かつ板ガラスの端面4での光強度が $20\text{mW}/\text{cm}^2$ になるごとく配置設計し、光2が光触媒膜3と板ガラス他方の面9との間の繰返し反射のみによって、板ガラスの上下長さ455mmにおける対向端面4'に達するようにして、該対向端面4'での光2の漏出を検査したところ $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上の光が検知され、光エネルギーがガラス中に吸収され、また光触媒膜によって吸収され、減衰しても、なお、余剰の光エネルギーが検知され、光触媒膜全体が万遍なく活性化されることが伺える。

【0022】図2は、板ガラスへの光の入射（屈折）、反射経路を示した拡大断面図であり、この図を参照して、板ガラスの端面4への入射光2が板ガラス1内で全反射する条件を説明する。なお、図中記号は以下のとおりである。

α_i : 空気/板ガラス端面の界面での入射角

α_t : 空気/板ガラス端面の界面での屈折角

β_i : 板ガラス/光触媒膜の界面での入射角

β_t : 板ガラス/光触媒膜の界面での屈折角

θ_i : 光触媒膜/空気の界面での入射角

θ_t : 光触媒膜/空気の界面での屈折角

n_0 : 空気の屈折率 (1.00)

n_1 : 板ガラスの屈折率 (1.53)

n_2 : 光触媒膜（アナターゼ）の屈折率 (2.15)

注1：屈折率はいずれも光触媒膜の励起波長域（320nm～390nm）での屈折率である。注2：板ガラスの屈折率はソーダ石灰系ガラスの組成にもよるが殆どが1.53前後である。

【0023】I-1. 光触媒膜/空気空間界面で全反射させる入射角度について

板ガラスの端面4から光2を入射させて、板ガラス1の表裏面の外に光2を漏出することなく光触媒膜3を励起させるには、板ガラス片面に設けた光触媒膜3と空気aの界面で、また、板ガラスの他方の面9と空気aとの界面で、光2を全反射させる必要がある。

【0024】まず光2が光触媒膜3から漏出しない、すなわち光触媒膜/空気空間界面で全反射させる入射角は、スネルの式から求めることができる。なお、空気/光触媒膜/板ガラス/空気それぞれの界面は、全て平行であり、これらの面は光を入射させる板ガラスの端面と直交することを前提とする。

【0025】光触媒膜/空気の界面での入射角 θ_i は、

下記〔式1〕であらわされる。

$$\begin{aligned}\theta_i &= \sin^{-1} [(n_0/n_2) \sin \theta_t] \\ &\quad (\text{界面で全反射させるための}\theta_t\text{は}90^\circ\text{の故}) \\ &= \sin^{-1} (n_0/n_2) \quad \text{-----} \quad \text{〔式1〕}\end{aligned}$$

すなわち光触媒膜／空気の界面での入射角 $\theta_i \geq \sin^{-1} (n_0/n_2)$ であれば全反射し、空気空間に漏出することはない。

め入射角 θ_i を得るための板ガラス／光触媒膜界面での入射角について>>板ガラス／光触媒膜界面での入射角 β_i は下記式より得られる。

【0026】<<前記光触媒膜／空気空間で全反射するた

$$\begin{aligned}\beta_i &= \sin^{-1} [(n_2/n_1) \sin \beta_t] \\ &\quad (\beta_t = \theta_i \text{ である故、〔式1〕を代入する}) \\ &= \sin^{-1} [(n_2/n_1) \sin \theta_i] \\ &= \sin^{-1} [(n_2/n_1) (n_0/n_2)] \\ &= \sin^{-1} (n_0/n_1) \quad \text{-----} \quad \text{〔式2〕} \\ &= 41.8\end{aligned}$$

すなわち、光触媒の屈折率如何にかかわらず、板ガラス／光触媒膜界面での入射角 $\beta_i \geq 41.8^\circ$ であれば、前記光触媒膜／空気空間界面で全反射することになる。

β_i を得るための板ガラスの端面への光入射角について>>空気空間／板ガラス端面の界面での入射角 α_i は以下の式より得られる。

【0027】<<前記板ガラス／光触媒膜界面での入射角

$$\begin{aligned}\alpha_i &= \sin^{-1} [(n_1/n_0) \sin \alpha_t] \\ &\quad (\text{前提条件より、}\alpha_t = 90.0 - \beta_i) \\ &= \sin^{-1} [(n_1/n_0) \cos \beta_i] \quad \text{-----} \quad \text{〔式3〕}\end{aligned}$$

ところで、 $\beta_i = 41.8^\circ$ の故、 $\sin \alpha_i \leq 1.14$ となり、いかなる板ガラス端面での入射角 α_i においても、光触媒膜側において全反射が生ずることになる。

に、光触媒膜／空気界面で、全反射が生じる条件において、前記垂直入射光により測定した膜のヘーズ値が0.5%ならば、光触媒膜／空気の界面で臨界角より小さい角度で斜め入射する光が存在し、その光は系外、すなわち空気中に漏出する。その量は、多くとも0.5%であり、その程度の光量なら人体に対する影響は僅少と推察される。

【0028】また、この結果から、板ガラスの片面のみならず、両面に光触媒膜を設けた場合においても入射角 α_i の如何にかかわらず、全反射することが分かる。

【0029】I-2. 板ガラスの他方の面／空気空間界面で全反射させる入射角度について

前記のとおり、光触媒の屈折率如何にかかわらず、板ガラス／光触媒膜界面での入射角 $\beta_i \geq 41.8^\circ$ であれば、光触媒膜／空気空間界面で全反射することになる。すなわち、光触媒膜の屈折率が板ガラスと同等であろうと、或いは空気と同等であろうと、 $\beta_i \geq 41.8^\circ$ であれば全反射することになり、換言すれば、光触媒膜を形成しない板ガラスの他方の面でも、 $\beta_i \geq 41.8^\circ$ であれば全反射することになる。更に前記 $\beta_i \geq 41.8^\circ$ の場合、前記のとおり板ガラス端面への入射角 α_i において $\sin \alpha_i \leq 1.14$ となり、いかなる入射角 α_i においても、板ガラスの他方の面側において全反射が生ずることになり、光は光触媒膜から漏出しない。

【0033】実際に、後述実施例で示すように、ヘーズ値0.5%以下であれば、紫外線検出器においても検知し得ず、人体に対する影響も皆無と考えてよい。

【0034】光触媒膜を構成する光触媒物質としては、アナターゼが最良の触媒活性を示すことは知られているが、膜の強度向上、および基板ガラスとの密着性向上のために、シリカ、アルミナ、酸化錫、酸化ジルコニウム等の1種以上を混在させることができる。

【0035】あるいは、板ガラスと光触媒膜との間に、それら光触媒膜より低屈折率の膜を介在させ、また、その膜厚を調整すれば、光触媒膜からの反射（二重像を生ずる）を、光干渉により緩和することができる。

【0030】以上より、板ガラスの光触媒膜側、および光触媒膜非形成面側いずれにおいても、板ガラスに対面する人物が紫外線の暴露から回避できるものである。

【0036】上記光触媒膜におけるアナターゼや、アナターゼを含む複合金属酸化物の膜を形成するには、チタン等の金属アルコキシドや、チタン等の金属アセチルアセトナート等を出発原料とする酸化物ゾル溶液を加熱基板に塗布し、加熱焼成するゾルゲル法や、同様な金属化合物蒸気を加熱基板に吹付け、熱分解等により酸化物膜を形成するCVD法、それら金属酸化物を物理的蒸着手段により基板に蒸着するPVD法等が好適であり、いずれもヘーズ値を0.5%以下にできる。

【0031】なお、現実には、膜の表面が基板の板ガラスと完全に平行にはならない。平行からのずれをあらわす端的な物性値としてヘーズ値があり、該ヘーズ値は膜面に垂直入射した光の散乱光と全透過光の強度比としてあらわされる。

【0032】光触媒膜が板ガラスと完全に平行である時

【0037】以上は、板ガラス表面からの光の漏出を抑

えることについて述べたが、光の入射する板ガラスの端面(図1中符号4)に対向する端面4'や、板ガラスの側部端面からの光の漏出は、人が板ガラスに直面している限り、大きな問題とはならない。上記各端部からの漏出を抑えようとすれば、該各端部に反射性物質(ステンレス、アルミニウム等の各種金属)や吸収性物質(セリアやチタニア)よりなる膜を被覆するようにすればよい。好適例としてはディッピング法により、板ガラスの光入射すべき箇所を除いて光触媒物質とりなる塗膜を膜付けし、硬化させ膜形成してもよい。また、板ガラスの側辺や下辺をサッシ等の枠体で覆ってしまえば前記被覆処理の必要もない。

【0038】別に、例えば図1A中符号7(破線で示す)のように対向端面4'に反射性物質を被覆すれば、漏出すべき光2は系内に反射されることとなり、余剰光を再度光触媒膜の活性に有効利用できるのが好都合であり、あるいは、図示しないが、光を板ガラスの端面4に加え、対向する端面4'からも入射し、光触媒の活性化をより早める等の設計も随意にできる。以下に具体的な実施の数例を示す。

【0039】<<実施例1>>大きさ363mm×455mmの板ガラスの片面に膜厚153±20nmのアナターゼ型光触媒膜をゾルゲル成膜法で被覆した。

【0040】なお、出発原料としてはチタニウムイソプロポキシドを用い、イソプロピルアルコール溶媒に溶解させ、加水分解によりチタニアゾル溶液とし、この液に、上下端面および光触媒膜非形成面をマスク膜被覆した板ガラスを浸漬したうえで、徐々に引上げて片面膜付けし、これを乾燥して、500℃程度に加熱焼成することにより、アナターゼ型光触媒膜3を形成するものである。このガラスのヘーズ値は、ヘーズメーターにより求めたところ0.3%であった。

【0041】図1Aに示すように、前記板ガラス1の長さ363mm、幅5mmの上下端面4、4'および他方の面9のマスク膜を剥離し、前記上端面4を覆うごとくランプシェード6を配設し、中に高圧水銀灯5を配在し、上記上端面での光強度が20mW/cm²になる位置に高圧水銀灯をセッティングした。なお高圧水銀灯の発光スペクトル

〔表1〕

試料	判 定									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
実施例1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×

(註) ○： 曇りの発生が認められない。

×： 曇りの発生が認められた。

【0046】<<実施例2>>チタニウムテトライソプロポキシドにオクチレングリコールを添加した溶液を定量ボ

は、輝線スペクトルで、波長305nmの相対強度は75%、357nmで95%、395nmで67%である。

【0042】ちなみに、光2を板ガラスの上端面4より入射し、板ガラスの光触媒膜面3および他方の光触媒膜非形成面9から漏出する光の量を大量電気製フォトマル(MCPD-1100型)で測定したところ、いずれにおいても光は検出できなかった。

【0043】別に、図1Bに示す如く、光照射部5'より、光を板ガラス上端面4に対し斜め入射させ(光2を直に対向端面4'に放出しないようする)、かつ板ガラスの上端面4での光強度が20mW/cm²になるごとく配置設計し、光2が光触媒膜3および他方の光触媒膜非形成面9の間の繰返し反射のみによって、板ガラスの上下長さ455mmにおける対向(下)端面4'(図1A参照)に達するようにして、該対向端面4'での光の漏出を検査したところ5mW/cm²以上の光が検知され、光エネルギーがガラス中に吸収され、また光触媒膜によって吸収され、減衰しても、なお、余剰の光エネルギーが検知され、光触媒膜全体が万遍なく活性化されることが伺えた。

【0044】実施例1として、前記図1Aの如く光源ランプ5を配した片面光触媒膜付き板ガラスと、比較例1としての両面に光触媒膜を被覆しない素板としての板ガラスの両方を、約43℃の飽和水蒸気に約3分間接触させた後、約40℃の乾燥器中に約10分間放置し、室温に1時間放置し、再度最初の飽和水蒸気接触を開始するまでを1サイクルとして、10サイクルまでの板ガラスの曇り発生試験を実施し、各サイクルで、飽和水蒸気に約3分間接触させる間の板ガラス片面(実施例1においては光触媒膜面)の曇りの発生状況を目視で評価した。評価に際しては対象としない他方の面は曇りを拭拭除去した。また、対比を明確にするために、実施例1、比較例1の板ガラスとも、このテストの間、常に高圧水銀灯の光を端面より入射した。

【0045】その結果、表1に示したように、比較例1の板ガラスは、3サイクルから曇りが発生したが、実施例1の板ガラスは10サイクルの間、曇りの発生は認められなかった。

ンプで約200℃に加熱されたステンレス製密封容器(蒸発器)に注入した。該容器には、別に乾燥した窒素ガス

を通してあり、更に出口側で約 200℃の乾燥空気と混合し、常圧CVD用ガスを調製した。

【0047】実施例1同様の板ガラスを、移送コンベアにより加熱炉内に搬送し、最高温度約 620℃程度まで昇温し、該加熱炉より移送コンベアにより搬出直後の板ガラス上面に、予め用意したCVD装置により、前記調製ガスをCVDノズルより吹付け、アナターゼ型光触媒膜3を成膜し、片面光触媒膜付き板ガラスを作製した。このガラスの光触媒膜の膜厚は $120 \pm 25 \text{ nm}$ であり、ガラスのヘーズ値は 0.5%であった。

【0048】これを実施例1と全く同様にランプシェードを覆設した高圧水銀灯5をセッティングし、板ガラスの光触媒膜面3、他方の光触媒膜非形成面9から漏出する光の量を測定したところ、いずれも光は検出できなかった。

【0049】この板ガラスの光触媒膜3上に、ヘーズメーターで測定してヘーズ値が約3%になるようにステアリン酸を塗布し、前記高圧水銀灯で紫外線を約20分間端面入射し、再度ヘーズ値を測定したところ、ヘーズ値が1%以下に減少した。

【0050】なお、光触媒膜を膜付けしない前記比較例1同様の板ガラス片面にステアリン酸を塗布し、同時間経過後のヘーズ値をみたところ、塗布時3%のヘーズ値は経過後も全く変化がなかった。

【0051】<<実施例3>>実施例1と同様の板ガラスを用い、実施例1と同様で、但し出発原料としてはチタニウムイソプロポキシドとシリコンテトラエトキシド（酸化物重量換算でチタニア：シリカ=70：30）を用い、イソプロピルアルコール溶媒に溶解させ、加水分解によりチタニア・シリカゾル溶液とし、この液に実施例1同様にマスキングした板ガラスを浸漬したうえで、徐々に引上げて片面に膜付けし、これを乾燥して、500℃程度に加熱焼成することにより、アナターゼ・シリカ混合光触媒膜3を形成した。このガラスのヘーズ値は、ヘーズメーターにより求めたところ 0.3%であった。

【0052】これを実施例1と全く同様にランプシェードを覆設した高圧水銀灯5をセッティングし、板ガラスの光触媒膜面3および他方の光触媒膜非形成面9から漏出する光の量を測定したところ、光は検出できなかった。

【0053】実施例2同様、この板ガラスの光触媒膜3上に、ヘーズ値が約3%になるようにステアリン酸を塗布し、前記高圧水銀灯で紫外線を約20分間端面入射し、再度ヘーズ値を測定したところ、ヘーズ値が1%程度に減少した。

【0054】なお、光触媒膜中にシリカを混在させたことにより、磨耗輪による磨耗試験においてもアナターゼ単味のものより膜が剥離し難いことが判った。

【0055】II. 励起光を板ガラス表（裏）面周縁部から入射する実施形態および実施例

図3は、本発明における励起光を板ガラス表面または裏面の周縁部から入射する形態を示した概略断面図であり、図3Aは光源としてランプ5を用い、プリズム8より光入射した態様、図3Bは先の実施形態で示した光照射部5'より、板ガラス表面周縁の斜断面1a'に光入射した態様、図3Cは斜断面1a'に光導入ホログラムを介して光入射した態様をあらわす。

【0056】板ガラス1としては、先の実施形態同様の板ガラスを採用する。また、先の実施形態同様に板ガラス1の片面には、光触媒物質よりなり、あるいは光触媒物質を主体とする膜（光触媒膜）3を形成し、他方の面9には、光触媒膜は形成していない。

【0057】本実施形態において、光源5は板ガラス1の表面側（または裏面側）で、光触媒膜を施さない箇所1a'に対して配置され、ランプシェード6に覆われ、波長320nm～390nmを主とする紫外線よりなる励起光（以下光という）2が外に漏出しないようにする。

【0058】板ガラスの表面側周縁部1a'から入射し、板ガラス1の内を伝搬する光2は、図示のごとく光触媒膜3および他方の面9の間で入・反射を繰返し、その際光触媒膜3に照射した光により光触媒膜3が励起されて親水作用を呈する。その間、光2はガラスに吸収され、また光触媒膜3を活性化するために減衰する。光2が光触媒膜3の全面にゆき渡るようにするためには、板ガラス1のサイズや光触媒膜3の膜付面積を勘案し、初期の光強度を設計するものであるが、それは設計者の適宜設計事項であり、先の実施形態およびそれにかかる実施例1に示したことと同様である。

【0059】図4は、板ガラスへの光の入射（屈折）、反射経路を示した拡大部分断面図であり、この図を参照して、板ガラスの表面側周縁部1a'への入射光2が板ガラス1内で全反射する条件を説明する。なお、図中記号は以下のとおりである。

- γ_i : 空気／板ガラス表（裏）面界面での入射角
- γ_t : 空気／板ガラス表（裏）面界面での屈折角（以下の記号は先の実施形態で示した記号と一致する）
- β_i : 板ガラス／光触媒膜の界面での入射角
- β_t : 板ガラス／光触媒膜の界面での屈折角
- θ_i : 光触媒膜／空気の界面での入射角
- θ_t : 光触媒膜／空気の界面での屈折角
- n_0 : 空気の屈折率 (1.00)
- n_1 : 板ガラスの屈折率 (1.53)
- n_2 : 光触媒膜（アナターゼ）の屈折率 (2.15)

注1：屈折率はいずれも光触媒膜の励起波長域（320nm～390nm）での屈折率である。注2：板ガラスの屈折率はソーダ石灰系ガラスの組成にもよるが殆どが1.53前後である。

【0060】II-1. 光触媒膜／空気空間界面で全反射させる入射角度について

板ガラスの端縁部近傍の表面側1a'から光2を入射させ

て、板ガラス1の表裏面の外に光2を漏出することなく光触媒膜3を励起させるには、光触媒膜3と空気aの界面で、光2を全反射させる必要がある。光2が光触媒膜3から漏出しないための入射角は、先の実施形態同様スネルの式から求めることができる。なお、空気/光触媒

$$\theta_i = \sin^{-1} [(n_0/n_2) \sin \theta_t]$$

(界面で全反射させるための θ_t は 90° の故)

$$= \sin^{-1} (n_0/n_2)$$

すなわち光触媒膜/空気の界面での入射角 $\theta_i \geq \sin^{-1} (n_0/n_2)$ であれば全反射し、空気空間に漏出することはない。

【0062】<<前記光触媒膜/空気空間で全反射するた

$$\beta_i = \sin^{-1} [(n_2/n_1) \sin \beta_t]$$

($\beta_t = \theta_i$ である故、[式4]を代入する)

$$= \sin^{-1} [(n_2/n_1) \sin \theta_i]$$

$$= \sin^{-1} [(n_2/n_1) (n_0/n_2)]$$

$$= \sin^{-1} (n_0/n_1)$$

$$= 41.8$$

すなわち、光触媒の屈折率如何にかかわらず、板ガラス/光触媒膜界面での入射角 $\beta_i \geq 41.8^\circ$ であれば、前記光触媒膜/空気空間界面で全反射することになり、また、前提条件より、 $\beta_i = \gamma_t$ (空気/板ガラス界面での屈折角、なお、前記界面、すなわち板ガラス表面は各図のX-X'のラインであらわされる)であるから、屈折

$$\gamma_i = \sin^{-1} [(n_1/n_0) \sin \gamma_t]$$

(前提条件より、 $\gamma_t = \beta_i$)

$$= \sin^{-1} [(n_1/n_0) \sin \beta_i]$$

ところで、 $\beta_i \geq 41.8^\circ$ であるから、入射角 $\gamma_i > 90^\circ$ であることが必要となり、そのままでは光入射できない。

【0064】図3Aに示す態様においては、光入射箇所1aにおいて、プリズム8を添設したものであり、それにより、容易に $\beta_i = \gamma_t \geq 41.8^\circ$ にでき、それにより全反射を生じさせ、光は光触媒膜から漏出しない。従って、周囲の人物が紫外線の暴露から回避できるものである(上記角度は先述のように板ガラスの屈折率を1.53とした場合の角度であるが、板ガラス組成により屈折率も若干変動し、従って角度も些少の変動があることはいうまでもない)。前記プリズム8の角度の開き ϕ や、屈折率は、前記光源1の位置も勘案して、適宜に設計することができる。

【0065】別に、図3Bに示すように、板ガラス1の光入射箇所を、板ガラス端面にかけて薄くなるように傾斜させた面1a'とし、光入射するようにすれば、見掛上の板ガラス表面X-X'ラインに対して前記屈折角 $\gamma_t \geq 41.8^\circ$ にできるので、上記同様、光は光触媒膜から漏出しない。

【0066】なお、光源部5'としては、太陽光や、別箇所に配した紫外線光源からの光を集光し、光ファイバーにより該光源部5'に伝送し、光入射させる等の設計

膜/板ガラスそれぞれの界面は、全て平行であることは先述と同様である。

【0061】光触媒膜/空気の界面での入射角 θ_i は、下記[式4]であらわされる。

-----[式4]

めの入射角 θ_i を得るための板ガラス/光触媒膜界面での入射角について>>板ガラス/光触媒膜界面での入射角 β_i は下記式より得られる。

-----[式5]

角 $\gamma_t \geq 41.8^\circ$ であれば、全反射することになる。

【0063】<<前記板ガラス/光触媒膜界面での入射角 β_i を得るための板ガラスの端縁近傍の表面側への光入射角について>>空気空間/板ガラスの界面での入射角 γ_i は以下の式より得られる。

-----[式6]

ができる。

【0067】さらに、図3Cにおいては、上記同様の板ガラス1の光入射箇所を傾斜させた面1a'とし、該部に公知の、反射光を屈折角 41.8° 以上の所望の角度になるように回折させる光導入ホログラムよりなるシート8'を添着すれば、所望の屈折角を得ることができる。

【0068】なお、上記結果から、板ガラスの片面のみならず、両面に光触媒膜を設けた場合においても屈折角 41.8° 以上となるように設計すれば、光は全反射することが分かる。

【0069】II-2. 板ガラスの他方の面/空気空間界面で全反射させる入射角度について

前記のとおり、光触媒の屈折率如何にかかわらず、板ガラス/光触媒膜界面での入射角 $\beta_i \geq 41.8^\circ$ であれば、光触媒膜/空気空間界面で全反射することになる。すなわち、光触媒膜の屈折率が板ガラスと同等であろうと、或いは空気と同等であろうと、 $\beta_i \geq 41.8^\circ$ であれば全反射することになり、換言すれば、光触媒膜を形成しない板ガラスの他方の面でも、 $\beta_i \geq 41.8^\circ$ であれば全反射することになる。更に前記同様、 $\beta_i = \gamma_t$ (屈折角) $\geq 41.8^\circ$ となるように入射方式を設計すれば、板ガラスの他方の面側において全反射が生ずることになり、光は該面から漏出しない。

【0070】以上より、板ガラスの光触媒膜側、および光触媒膜非形成面側いずれにおいても、板ガラスに対面する人物が紫外線の暴露から回避できるものである。

【0071】なお、先の実施形態同様、膜の表面が基板の板ガラスと完全に平行にはならず、ヘーズが生ずるが、ヘーズ値は、多くとも0.5%であり、その程度の光量なら紫外線検出器においても検知し得ず、人体に対する影響も皆無と考えるとよい。

【0072】また、先の実施形態同様、光触媒膜を構成する光触媒物質としては、アナターゼが最良の触媒活性を示すことは知られているが、膜の強度向上、および基板ガラスとの密着性向上のために、シリカ、アルミナ、酸化錫、酸化ジルコニウム等の1種以上を混在させることができ、あるいは、板ガラスと光触媒膜との間に、それら光触媒膜より低屈折率の膜を介在させ、また、その膜厚を調整すれば、光触媒膜からの反射（二重像を生ずる）を、光干渉により緩和することができる。

【0073】更に、上記光触媒膜におけるアナターゼや、アナターゼを含む複合金属酸化物の膜を形成するうえで、チタン等の金属アルコキシド等を出発原料とするゾルゲル法や、同様な金属化合物蒸気によるCVD法、それら金属酸化物を物理的蒸着手段により基板に蒸着するPVD法等（いずれもヘーズ値を0.5%以下）が好適であることも、先の実施形態同様である。

【0074】加えて、板ガラスの端面4'や、板ガラスの側部端面からの光の漏出を抑えるうえで、該各端面に反射性物質や吸収性物質よりなる膜を被覆したり、サッシ等の枠で覆ったりする等先の実施形態例同様の、設計工夫ができる。以下に具体的な実施の数例を示す。

【0075】<<実施例4>>実施例1同様の、363mm×455mm×5mm（厚）のサイズからなる板ガラス1において、光触媒膜非形成の他方の面9の一周縁部1a（幅10mm）から光入射するようにし、片面に膜厚153±20nmのアナターゼ型光触媒膜3をゾルゲル成膜法で被覆した。

【0076】すなわち実施例1同様に、チタニウムイソプロポキシドのイソプロピルアルコール溶液について、加水分解によりチタニアゾル溶液とし、この液に光触媒膜非形成部分をマスク膜被覆した板ガラスを浸漬したうえで、徐々に引上げて片面膜付けし、これを乾燥して、500℃程度に加熱焼成することにより、アナターゼ型光触媒膜を形成した。このガラスのヘーズ値は、ヘーズメーターにより求めたところ0.3%と実施例1同様であった。

【0077】この板ガラスの長さ363mm、幅10mmの、マスク膜を剥離した他方の面9の1周縁部1aに、板ガラスと同屈折率のプリズム8を添設し、それを覆うごとくランプシェードを配設し、中に高圧水銀灯5を配在し、上記プリズム8の光入射表面での光強度が20mW/cm²になる位置に高圧水銀灯をセッティングした。

【0078】ちなみに、上記高圧水銀灯から光入射し、

板ガラス片面の光触媒膜3および他方の光触媒膜非形成面9から漏出する光の量を大塚電気製フォトマル（MCPD-1100型）で測定したところ、いずれにおいても光は検出できなかった。

【0079】先の実施例1と全く同様に、上記片面光触媒膜付き板ガラスを約43℃の飽和水蒸気に約3分間接触させた後、約40℃の乾燥器中に約10分間放置し、室温に1時間放置し、再度最初の飽和水蒸気接触を開始するまでを1サイクルとして、10サイクルまでの曇り発生試験を実施し、各サイクルで、飽和水蒸気に約3分間接触させる間の曇りの発生状況を目視で評価した。なお、本実施例4の板ガラスはこのテストの間、常に高圧水銀灯の光をプリズム8を介して入射した。

【0080】その結果、本実施例の板ガラスは、10サイクルの間、曇りの発生は認められず、先の実施例1同様の効果が認められた。

【0081】<<実施例5>>チタニウムテトライソプロポキシドにオクチレングリコールを添加した溶液を定量ポンプで約200℃に加熱されたステンレス製密封容器（蒸発器）に注入した。該容器には、別に乾燥した窒素ガスを通してあり、更に出口側で約200℃の乾燥空気と混合し、常圧CVD用ガスを調製した。

【0082】実施例4同様の板ガラスを移送コンベアにより加熱炉内に搬送し、最高温度約620℃程度まで昇温し、該加熱炉より移送コンベアにより搬出直後に、板ガラス上面に予め用意したCVD装置により、前記調製ガスをCVDノズルより吹付け、アナターゼ型光触媒膜を成膜した。このガラスの膜厚は120±25nmであり、ガラスのヘーズ値は0.5%であった。

【0083】これを実施例4と全く同様に、光触媒膜非形成面の周縁部1aにプリズムを配置し、ランプシェードを覆設した高圧水銀灯をセッティングした。実施例4同様に、上記片面光触媒膜付き板ガラスを約43℃の飽和水蒸気に約3分間接触させた後、約40℃の乾燥器中に約10分間放置し、室温に1時間放置し、再度最初の飽和水蒸気接触を開始するまでを1サイクルとして、10サイクルまでの曇り発生試験を実施し、各サイクルで、飽和水蒸気に約3分間接触させる間の曇りの発生状況を目視で評価した。なお、この板ガラスはこのテストの間、常に高圧水銀灯の光をプリズム8を介して入射した。

【0084】その結果、本実施例5の板ガラスは、10サイクルの間、曇りの発生は認められず、実施例4同様の効果が認められた。

【0085】なお、上記各実施形態および実施例によれば、板ガラスが接着剤層を介在させた合せガラスであって、その一方のガラスの外側面に光触媒膜を形成した場合、あるいは両方のガラスの外側面に光触媒膜を形成した場合も、本発明の範疇であることは、いうまでもない。

【0086】また、ガラス自体に少量のCeO₂やTiO₂等を

混在させ、通常のガラスより太陽光における紫外域の吸収率を増大した、いわゆる紫外線吸収ガラスがあるが、その吸収に充分打ち克つ光（紫外線）を照射するようにすればよい。

【0087】更に、車両用ガラスなどの例としては、平板状の板ガラスに限らず、曲率半径の大きい曲げガラスが多く採用されるが、その一方の面、あるいは両方の面に光触媒膜を形成した場合においても、本発明に基づくところの適宜設計事項に過ぎない。

【0088】すなわち、曲げガラス、強化ガラス、合せガラス、紫外線吸収ガラスのいずれか、または全ての組合せにおいても、本発明の範疇にあるものである。

【0089】

【発明の効果】本発明によれば、紫外線を人体に暴露することなく、板ガラス片面または両面の光触媒膜に照射し、光触媒膜を活性化でき、満足し得る防曇機能を発揮できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】一実施形態における光触媒膜付き板ガラスの断面図であり、図1 Aは光源ランプから光入射した態様、図1 Bは光照射部から光入射した態様をあらわす。

【図2】図1にかかる板ガラス端面より光入射した例の拡大部分断面図である。

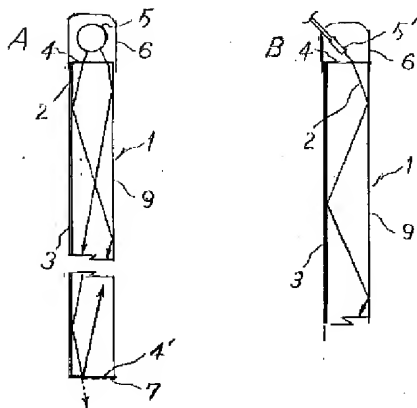
【図3】他の実施形態における光触媒膜付き板ガラスの断面図であり、図3 Aは光源ランプよりプリズムを介し光入射した態様、図3 Bは光照射部より、板ガラス表面周縁の斜断面に光入射した態様、図3 Cは斜断面に光導入ホログラムを介して光入射した態様をあらわす。

【図4】図3にかかる板ガラスの表（裏）面の周縁部より光入射した例の拡大部分断面図である。

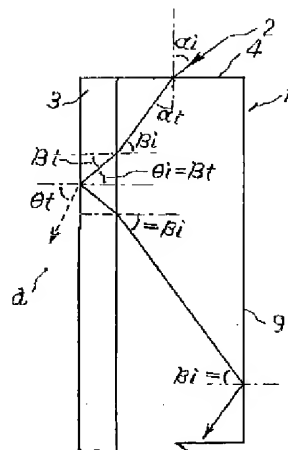
【符号の説明】

- 1 板ガラス
- 1a 板ガラスの一表面周縁部
- 1a' 傾斜させた面
- 2 光（励起紫外線）
- 3 光触媒膜
- 4 板ガラスの一端面
- 5 光源（ランプ）
- 5' 光照射部
- 8 プリズム
- 8' 光導入ホログラムよりなるシート
- 9 板ガラスの他方（光触媒膜非形成）の面

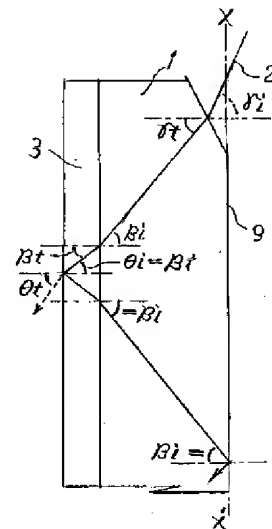
【図1】



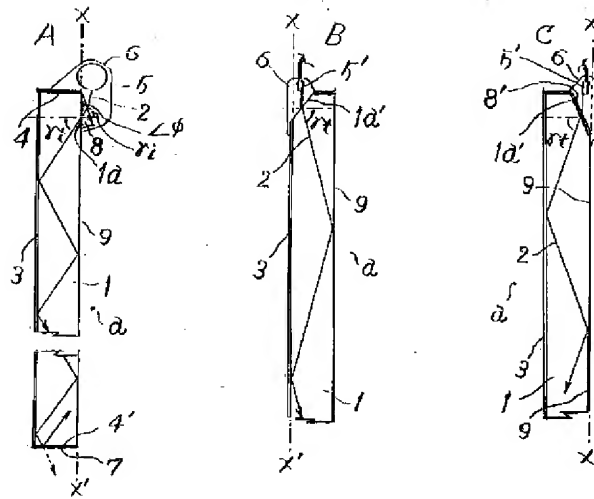
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

F 2 1 V 8/00

19/00

// F 2 1 V 3/04

識別記号

6 0 1

3 1 0

F I

F 2 1 V 8/00

19/00

3/04

6 0 1 A

3 1 0 Z

D